

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-108182

(43)Date of publication of application : 19.04.1994

---

(51)Int.Cl.	C22C 9/00
	C22C 1/05
	C22C 1/10
	H01B 1/02

---

(21)Application number : 04-260314

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 29.09.1992

(72)Inventor : SHIMAMURA KEIZO  
MATSUMOTO TATSUHIKO  
AMANO KAGETAKA

---

(54) COPPER ALLOY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a copper alloy having a high strength and high electric conductivity and excellent in workability.

CONSTITUTION: Silver is allowed to enter into solid solution in a copper matrix phase by 0.1-3wt.%; and further, dispersed grains are incorporated by 0.5-6vol.% and the average diameter in the matrix phase region free from the dispersed grains is regulated to  $\leq 0.3\mu\text{m}$ . Moreover, the total amount of solid-solution elements, other than silver, contained in the copper matrix phase and inevitable impurities is set at a value which can reduce the decrease of electric conductivity, when added to pure copper, to  $\leq 5\%$ IACS.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.03.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 1 0 8 1 8 2

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 4 月 19 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C22C 9/00

1/05

E

1/10

B

H01B 1/02

A 7244-5G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 2 6 0 3 1 4  
(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 9 月 29 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 0 7 8  
株式会社東芝  
神奈川県川崎市幸区堀川町 7 2 番地  
(72) 発明者 島村 慶三  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝総合研究所内  
(72) 発明者 松本 辰彦  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝総合研究所内  
(72) 発明者 天野 景隆  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝総合研究所内  
(74) 代理人 弁理士 波多野 久 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 銅合金

(57) 【要約】

【目的】 高い強度と高い導電性を示すと同時に加工性に優れた銅合金を提供することを目的とする。

【構成】 銅母相に、0.1～3重量%の銀を固溶させるとともに、0.5～6体積%の分散粒子を含有させ、分散粒子が存在しない母相領域の平均径が0.3μm以下であり、かつ前記銅母相中に含まれる銀以外の固溶元素および不可避不純物の総量を、純銅にその量を添加した場合に電気伝導度の低下分が5% IACS以下となる量に設定した。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅母相に、0.1～3重量%の銀を固溶させるとともに、0.5～6体積%の分散粒子を含有させ、分散粒子が存在しない母相領域の平均径が0.3 $\mu$ m以下であり、かつ前記銅母相中に含まれる銀以外の固溶元素および不可避不純物の総量を、純銅にその量を添加した場合に電気伝導度の低下分が5% IACS以下となる量に設定したことを特徴とする銅合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は粒子分散強化銅合金の改良に係り、特に銀の固溶強化により強度の一層の向上を図った銅合金に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、例えば磁場発生用コイル、抵抗溶接用電極、核融合装置の部品、複合超電導線、半導体装置用リードフレーム等の分野において、強度と導電性とを兼ね備えた材料に関する要求が求められている。

【0003】 このような特性を有する材料としては従来、酸化物等の粒子分散強化銅合金が優れていることが知られており、中でも特公平 2 - 2 1 3 4 3 3 号公報に開示されている酸化物混合、選択還元法により製造される分散強化銅合金は通常の固溶強化銅合金において生ずる固溶による導電性劣化がなく、特に優れた強度を示すことが知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この合金系においても、さらに強度を増加させるためには分散粒子の添加量を増加させる必要があり、分散粒子添加量の増加による導電率の減少はそれほど大きくないものの、加工性が劣化し、例えば引張り伸びが著しく下ってしまうという欠点がある。

【0005】 本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、高い強度と高い導電性を示すと同時に加工性に優れた銅合金を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段および作用】 発明者らは、加工性および導電率の劣化なく、さらに強度を向上させる方法を種々検討したところ、特に粒子分散による強度上昇の限界付近では、固溶強化が有効であることを見出した。

【0007】 そこで導電率の低下をできるだけ小さくするために、固溶強化元素としては、銀を選択する必要がある。

【0008】 すなわち、本発明の銅合金は、銅母相に、0.1～3重量%の銀を固溶させるとともに、0.5～6体積%の分散粒子を含有させ、分散粒子が存在しない母相の平均径が0.3 $\mu$ m以下であり、かつ前記銅母相中に含まれる銀以外の固溶元素および不可避不純物の総量を、純銅にその量を添加した場合に電気伝導度の低下

分が5% IACS以下となる量に設定したことを特徴とする。

【0009】 本発明において、銀の含有量を0.1～3重量%としたのは、含有量が0.1%未満であると固溶強化の作用が全く期待できず、また3%を越えると固溶強化の作用が限界に達し、それ以上の添加では強度向上の効果が少なく、導電率低下が甚だしくなるのみであるからである。最も望ましい含有量は、0.75～2重量%である。

10 【0010】 また、分散粒子の含有量を0.5～6体積%としたのは、含有量が0.5%未満であると分散強化の作用が期待できず、また6%を超えると分散強化作用はさらに向上するものの、減少引張り伸び等で現される加工性の大幅な劣化が認められるに至り、また分散粒子の体積効果による導電率の減少が著しいからである。

【0011】 分散粒子としては銅中で安定に存在し得る硬質のものであればよく、例えば酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化珪素、酸化イットリウム、酸化クロム、窒化アルミニウム、窒化チタン、窒化珪素、窒化硼素、炭化チタン、炭化硼素および硼化チタンからなる群から選択された1種または2種以上が適当である。特に酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は、銅中で細かい分散が得られ易いので、分散粒子として特に望ましい特性を備えている。酸化アルミニウムの場合、望ましい含有量は1～4体積%であり、特に望ましくは1.5～3体積%である。

【0012】 さらに本発明において、銀以外の金属元素の固溶による導電率降下量を不可避不純物を含めて合計で5% IACS以下としたのは、銅の母相中の銀以外の固溶元素の存在は導電性を著しく下げるので、分散粒子の添加による導電率の降下を考慮し、銅合金全体の導電性を一定以上に確保するためである。ここで銀以外の固溶元素の総量は、銅と、銀以外の金属元素の合計量を意味する。本発明では銀以外の各固溶元素について、固溶元素量と導電率降下量との関係から導電率降下量を求め、その合計をもって銀以外の金属元素の固溶による導電率降下量を定める。すなわち、導電率を低下させる作用は図1に示すように、固溶元素の種類によって異なる。各元素の固溶量と電気低効率との関係は比例的関係にあるが、銀以外の元素は添加量に対する導電率の降下量が大きい (金属便覧、新版、871頁、図3.70 (昭和35年) 等参照)。

なお、固溶元素量の測定方法は以下の通りである。まず、試料の銅合金を例えばアンモニア系のアルカリ性溶液のような分散粒子を溶解しないような腐食液で分解、溶解する。得られた溶解液を細かい濾紙にて濾過し、未溶解の分散粒子を濾し取り、濾過液について通常の化学分析にて分析し、銅、銀およびその他の元素量を定量する。

【0013】 また、本発明の銅合金において高い強度を有するためには、分散粒子の存在しない母相領域の平均

直径が  $0.3 \mu\text{m}$  以下であることが必要である。すなわち、分散粒子の分散の程度は、分散粒子の存在しない母相領域の平均直径によって現すことができる。この平均直径の測定は、図 2 に模式的に示すように、以下の方法で行うことができる。

【0014】まず、試料の銅合金より、切断および研磨により電子顕微鏡観察用の薄膜試料を作製し、電子顕微鏡により 10 万倍程度の金属組織写真を撮影する。得られた組織写真上に無作為に任意の一点を定める。その点の定め方としては、例えば 2 個の計算機により 2 個の乱数を発生させ、その 2 個の乱数を組織写真上でそれぞれ X および Y 座標とする点を定めればよい。この定点を内部に含み、組織写真に見える分散粒子をその内部に 1 個も含まないようにして描き得る最大の直径の円を求め、その円の直径を分散粒子の存在しない母相領域の直径とする。当然、その定点は求めた円の内部にはあるが、円の中心とは一般的には一致しない。このようにして少なくとも 10 点以上について円の直径を求める操作を繰返し、その平均をもって分散粒子の存在しない母相領域の平均直径とする。この値は分散の程度を現すもので、その平均直径が小さいほど分散がよく、従って、強度も高いことになる。

【0015】本発明の銅合金を製造するには、分散粒子が細かく、かつ均一な分散を得るために、例えば銅-銀-アルミニウム合金等の溶解法等によることが望ましい。この場合、アルミニウムのみが酸化されるような酸化ポテンシャルの調整された雰囲気中で選択酸化処理を行い、固溶アルミニウムを酸化アルミニウムに添加する内部酸化法によって製造することもできるが、銀以外の固溶元素量を低く抑えるためには、酸化銅および分散粒子を混合した後、酸化銅は還元するが分散粒子は還元しないように調整された還元ポテンシャルのもとで酸化銅を還元する、酸化物混合・選択還元法によって製造することが望ましい。

【0016】この場合において、銀の添加法としては、酸化銅と分散粒子の混合物に金属銀粉末を添加して混合して製造してもよいが、金属銀は展延性に優れているため細かい分散が得られ難く、その結果、製品中の銀の分布に不均一性を生ずることも有り得るので、酸化銀の形で酸化銅と分散粒子の混合物に添加して、粉碎・混合することが望ましい。あるいは、銀-銅の複合酸化物を原料として用いることもできる。また、この混合酸化物の選択還元工程においては、混合酸化物粉末のいかなる部分も、局所的にしる温度が  $1000^\circ\text{C}$  を超えないように保つことが望ましい。局所的にしる温度が  $1000^\circ\text{C}$  を超えるとその部分の混合酸化物の溶融が起り、分散粒子の凝集が起るため、分散が悪くなり、強度特性が劣化する結果となるからである。

【0017】本発明の分散強化銅合金は分散強化による強度上昇および導電率劣化の限界付近において固溶強化

を組合せることによって、極めて高い機械的強度と高い導電率、熱伝導率とを兼ね備えているため、この材料を磁場発生用コイルとして用いれば高い磁場の発生が可能となり、抵抗溶接用電極としては苛酷な使用条件下で長い寿命を有する。また、核融合装置の部品としては、高い熱流束のもとで長期間の使用に耐えるものが得られる。さらに、加工性に優れており、超電導芯線を埋設した後に強度の加工を加えて細線にすることができるので、安定性に優れ、高い電流密度のもとで使用できる複合超電導線を得ることができる。さらにまた、加工性に優れ容易に薄板に加工できることから、半導体装置用リードフレームとしての適用性にも優れている。

【0018】

【実施例】以下、本発明に係る銅合金の実施例を説明する。表 1 に実施例、表 2 に比較例を示す。

【0019】（実施例 1～15）本実施例では、酸化銅、酸化銀および分散粒子としての酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を配合後、ボールミルにて混合し、得られた混合粉末を水素-アルゴンの混合気体中にて徐々に昇温しながら還元し、最終温度  $700^\circ\text{C}$ 、純水素雰囲気中にて 2 時間の保持を行った。この時、細線の熱電対にて混合酸化物中の局所的な温度を測ったが、 $1000^\circ\text{C}$  を超えることはなかった。

【0020】得られた分散粒子の分散した金属銅-銀粉末を真空中において、カーボン・カーボンコンボジット型中で  $900^\circ\text{C}$  にて  $400 \text{ kg/cm}^2$  の成型圧力のもとにホットプレスを行い、成型体とした。

【0021】そして、得られた合金について、導電率、室温での引張り強度 (0.2% 耐力) および伸びの測定を行ったところ、表 1 に示すように、導電率は  $75.2 \sim 90.2\% \text{ IACS}$ 、引張り強度は  $45.7 \sim 78.1 \text{ kg/mm}^2$ 、伸びは  $4 \sim 24\%$  と良好であった。

【0022】（実施例 16）本実施例では、酸化銅、酸化銀および分散粒子としての酸化ジルコニウムを配合後、前記同様の方法で混合、還元等を行った。

【0023】得られた分散粒子の分散した金属銅-銀粉末を前記同様、真空中において、カーボン・カーボンコンボジット型中で  $900^\circ\text{C}$  にて  $400 \text{ kg/cm}^2$  の成型圧力のもとにホットプレスを行い、成型体とした。

【0024】得られた合金の導電率は表 1 に示すように、 $86.4\% \text{ IACS}$ 、引張り強度は  $50.2 \text{ kg/mm}^2$ 、伸びは  $11\%$  と良好であった。

【0025】（実施例 17）本実施例では、酸化銅、酸化銀および分散粒子としての酸化イットリウムを配合後、前記同様の方法で混合、還元等を行った。

【0026】得られた分散粒子の分散した金属銅-銀粉末を前記同様、真空中において、カーボン・カーボンコンボジット型中で  $900^\circ\text{C}$  にて  $400 \text{ kg/cm}^2$  の成型圧力のもとにホットプレスを行い、成型体とした。

【0027】得られた合金の導電率は表 1 に示すよう

に、84.5% IACS、引張り強度は51.4 kg/mm<sup>2</sup>、伸びは10%と良好であった。

【0028】(実施例18)本実施例では、酸化銅、酸化銀および分散粒子としての窒化硼素を配合後、前記同様の方法で混合、還元等を行った。

【0029】得られた分散粒子の分散した金属銅-銀粉末を前記同様、真空中において、カーボン・カーボンコンポジット型中で900℃にて400 kg/cm<sup>2</sup>の成型圧力のもとにホットプレスを行い、成型体とした。

【0030】得られた合金の導電率は表1に示すように、86.3% IACS、引張り強度は50.1 kg/mm<sup>2</sup>、伸びは9%と良好であった。

【0031】(実施例19)銅-銀-アルミニウム合金を真空誘導溶解にて製造し、得られた合金を機械切削により切子とした後、湿潤水素中にて750℃-750時間の熱処理を行って固溶しているアルミニウムを酸化アルミニウムに転換し、さらにその後、純水素雰囲気中にて700℃-1時間の還元処理を行った。

【0032】得られたアルミナ分散銀-銅合金の切子を銅容器中に真空封入し、900℃にて1:5の押出し比にて熱間押出し加工を行って押出しピレットを得た。

【0033】得られた合金について、導電率および室温での引張り強度および伸びの測定を行ったところ、導電率は表1に示すように、84.2% IACS、引張り強度は47.5 kg/mm<sup>2</sup>、伸びは16%と良好であった。

【0034】(比較例1~4)実施例1~15と同様の方法で、銀の固溶量、強化用分散粒子の含有量、銀以外の固溶元素量、分散粒子の存在しない母相の平均直径等について、望ましい範囲以外について、銅合金を製造した。

【0035】この結果、表2に示すように、導電率、引張り強度または伸びのいずれかが、前記実施例に比して劣ることが認められた。

【0036】(比較例5)酸化銅、酸化銀および分散粒子を配合後ボールミルにて混合し、得られた混合粉末を純水素雰囲気中にて徐々に昇温しながら還元し、最終温

度700℃、純水素雰囲気中にて2時間の保持を行った。この時、細線の熱電対にて混合酸化物中の局所的な温度を測ったが最高で1100℃に達した。得られた分散粒子の分散した金属銅-銀粉末を真空中にて、カーボン・カーボンコンポジット型中にて900℃にて400 kg/cm<sup>2</sup>の成型圧力のもとにホットプレスを行い、成型体とした。

【0037】得られた合金について、導電率および室温での引張り強度および伸びの測定を行ったところ、表2に示すように、引張り強度が、前記実施例に比して劣ることが認められた。

【0038】(比較例6~8)酸化銅および分散粒子を配合後、ボールミルにて混合し、得られた混合粉末を水素-アルゴンの混合気体中にて徐々に昇温しながら還元し、最終温度700℃、純水素雰囲気中にて2時間の保持を行った。この時、細線の熱電対にて混合酸化物中の局所的な温度を測ったが1000℃を超えることはなかった。得られた分散粒子の分散した金属銅粉末を真空中にて、カーボン・カーボンコンポジット型中にて900℃にて400 kg/cm<sup>2</sup>の成型圧力のもとにホットプレスを行い、成型体とした。

【0039】得られた合金について、導電率および室温での引張り強度および伸びの測定を行ったところ、表2に示すように、引張り強度が34.7~42.5 kg/mm<sup>2</sup>と前記実施例に比して劣ることが認められた。

【0040】(比較例9~11)銅-銀合金を真空誘導溶解にて製造し、得られた合金を純水素雰囲気中にて900℃-2時間の熱処理を行った。

【0041】得られた銀-銅合金について、導電率および室温での引張り強度および伸びの測定を行ったところ、表2に示すように、引張り強度が18.3~21.1 kg/mm<sup>2</sup>と前記実施例に比して劣ることが認められた。

【0042】

【表1】

番 号	分散粒子		銀 量 重量%	銀以外の 固溶元素量 重量%	分散子の存在しない 膜の平均厚さ $\mu m$	導電率 % IACS	0.2%耐力 $kg/mm^2$	引張り伸び %
	種類	体積%						
1	酸化アルミニウム	0.5	1.5	0.021	0.13	87.4	47.3	24
2	"	1	0.75	0.018	0.11	90.2	45.7	22
3	"	1	1.5	0.017	0.11	86.3	48.1	18
4	"	1	3	0.023	0.12	76.4	65.3	10
5	"	2	0.2	0.019	0.08	89.2	49.5	16
6	"	2	0.75	0.020	0.07	86.6	54.3	10
7	"	2	1.5	0.023	0.08	83.6	66.8	8
8	"	2	3	0.029	0.08	75.2	78.1	4
9	"	6	0.2	0.018	0.06	82.7	51.8	4
10	"	3	1	0.019	0.07	85.8	58.2	9
11	"	4	1	0.023	0.06	83.5	59.1	7
12	"	5	1	0.022	0.06	81.8	62.4	4
13	"	3	2	0.020	0.08	80.2	72.3	7
14	"	4	2	0.019	0.06	78.4	76.5	5
15	"	5	2	0.024	0.06	77.3	77.1	4
16	酸化アルミニウム	2	0.75	0.014	0.13	86.4	50.2	11
17	酸化イットリウム	2	0.75	0.025	0.15	84.5	51.4	10
18	窒化硼素	2	0.75	0.017	0.22	86.3	50.1	9
19	酸化アルミニウム	1	0.75	0.045	0.07	84.2	47.5	16

実

施

例

番号	分散粒子		銀量 重量%	銀以外の 固溶元素量 重量%	分散粒子の存在しない 母相の平均直径 $\mu\text{m}$	導電率 % IACS	0.2%耐力 $\text{kg}/\text{mm}^2$	引張り伸び %
	種類	体積%						
1	酸化アルミニウム	0.2	1.5	0.019	0.19	87.9	26.5	29
2	"	7.5	0.75	0.023	0.05	78.6	52.3	1.5
3	"	2	0.05	0.018	0.08	89.6	42.8	18
4	"	2	5	0.021	0.08	62.2	78.5	4
5	"	2	0.75	0.020	12	90.3	28.3	32
6	"	0.5	0	0.020	0.13	96.7	34.7	26
7	"	1	0	0.017	0.11	94.2	39.4	23
8	"	2	0	0.019	0.07	89.8	42.5	18
9	—	—	0.2	0.018	—	96.2	18.3	38
10	—	—	0.75	0.019	—	92.5	19.5	36
11	—	—	1.5	0.015	—	88.5	21.1	34

## 比較例

【0044】

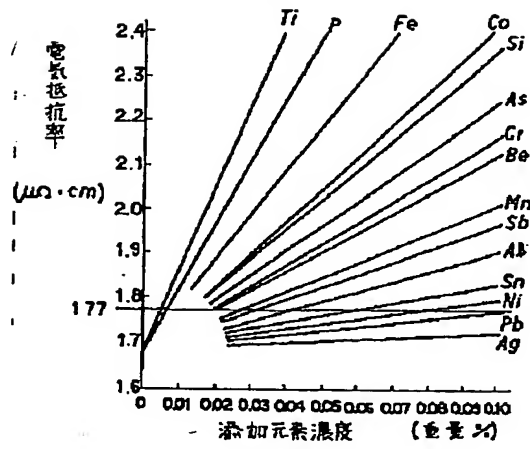
【発明の効果】以上のように、本発明に係る銅合金によれば、酸化物粒子分散強化および銀の固溶強化の両作用によって、高い強度と高い導電性を示すと同時に加工性に優れた特性を有するものとなる。

40 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の銅合金を説明する図で、固溶元素添加量と電気低効率の低下度合を示すグラフ。

【図2】本発明の銅合金について、分散粒子の存在しない母相の平均直径を求める方法を示す模式図。

【図1】



【図2】

